Über Abkömmlinge der Arylhydroxylamine.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

an der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Paul Günther

aus Lodz.

Halle (Saale)
Buchdruckerei Walter Kersten
1927

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. Vorländer.
Korreferent: Prof. Dr. Weitz.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von S.-S. 1924 bis W.-S. 1926/27 im Chemischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt.

Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. V o r l ä n d e r spreche ich für die stets förderliche Leitung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Über die Dicyanverbindungen der Arylhydroxylamine.

Theoretischer Teil.

Nach den Angaben von A. W. Hofmann in den „Beiträgen zur Kenntnis flüchtiger Basen", Ann. 66, 129, und von Senf J. pr. 35, 529, reagieren die primären Amine mit Dicyan, indem sich 2 Mol. des betreffenden Amins mit 1 Mol. Dicyan addieren z. B.

$$2\ C_6H_5NH_2 + (CN)_2 = \begin{matrix} C_6H_5NH \cdot C = NH \\ | \\ C_6H_5NH \cdot C = NH \end{matrix}$$

Auch das Hydroxylamin bildet mit dem Dicyan nach E. Fischer Ber. 22, 2 1930 ein ähnliches Anlagerungsprodukt. Und zwar geben auch hier 2 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Dicyan:

$$2\ NH_2OH + (CN)_2 = \begin{matrix} C - NH_2 \\ | \diagdown NOH \\ C - NH_2 \\ \diagdown NOH \end{matrix}$$

Die Versuche von Hölkeskamp unter Anleitung von Prof. Dr. Vorländer ergaben, daß bei Einwirkung von Dicyan auf Phenylhydroxylamin ein Additionsprodukt entsteht, das aus 1 Mol. Phenylhydroxylamin und 1 Mol. Dicyan zusammengesetzt ist, und wahrscheinlich die folgende Strukturformel besitzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N - OH \\ | \\ C = NH \\ | \\ C \equiv N \end{matrix}$$

Um Neues zur Kenntnis dieser Dicyanverbindungen beizutragen, ist mir von Prof. Dr. Vorländer die Aufgabe gestellt

worden: 1. die von Hölkeskamp gebrachten Tatsachen nachzuprüfen; 2. neue Wege und Möglichkeiten zur Aufklärung der Struktur dieser Dicyanverbindungen zu schaffen, sowie ihre Eigenschaften näher zu kennzeichnen. Ich stellte hierbei parallel zu dem Phenylhydroxylamin Versuche mit dessen Substitutionsprodukten, dem p.- und dem o.-Tolylhydroxylamin an. Die Analysen, sowie die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Körper bestätigten die Annahme von Hölkeskamp, wonach sich 1 Mol. des Arylhydroxylamins mit einem Mol. Dicyan verbindet.

Die Darstellung erfolgt nach der von Hölkeskamp angegebenen Vorschrift, indem man in eine ätherische Lösung der Arylhydroxylamine Dicyangas einleitet. Diese Dicyanverbindungen haben die Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine blaue bis blauviolette Färbung zu geben. Die violette Färbung nimmt von o.-Tolyl über die p.-Verbindung nach dem Phenylhydroxylamin zu, wogegen die Blaufärbung in dieser Richtung abnimmt. Leitet man das Dicyangas in andere Lösungen der Arylhydroxylamine, z. B. in Petroläther, Benzol, oder in ein Gemisch beider Lösungsmittel ein, so erhält man wesentlich geringere oder auch gar keine Ausbeuten der betreffenden Dicyanverbindungen. Der Aether hat demnach auf deren Bildung den günstigsten Einfluß. Die Dicyankörper haben die Eigenschaft, sich sehr leicht in der Wärme zu zersetzen. Bringt man sie z. B. im Schmelzpunktapparat durch langsames Erhitzen zum Schmelzen, so kann man beobachten, daß die Dicyankörper sich schon ungefähr 25° unter ihrem Schmelzpunkt zu bräunen und zu zersetzen beginnen. Deshalb habe ich den Schmelzpunkt durch Eintauchen der Substanz in die knapp unter dem Schmelzpunkt erhitzte Flüssigkeit des Schmelzpunktapparates bestimmt. Ich erhielt hierbei für die Dicyanverbindung des Phenylhydroxylamins, abweichend von Hölkeskamp, einen um 1—2° höheren Schmelzpunkt.

Der Dicyankörper des Phenylhydroxylamins schmilzt bei 135—136° — nach Hölkeskamp bei 132—134° —. Die Dicyanverbindung des p.-Tolylhydroxylamins schmilzt bei 138—139°, die des o.-Tolylhydroxylamins bei 167—168°. Hierbei

stellt sich eine Abweichung von der allgemeinen Annahme heraus, daß die Parasubstituenten einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die entsprechenden Orthoverbindungen. Die Dicyankörper besitzen einen doppelten Charakter, einen schwach aminischen, der durch das Phenylhydroxylamin, und einen schwachsauren, der durch den Hydroxyl- oder Imidwasserstoff bedingt wird. Deshalb lösen sich die Dicyanverbindungen sowohl in verdünnten Säuren, als auch in verdünnter Natronlauge auf. Im letzteren Lösungsmittel werden sie bereits nach kürzerer Zeit sehr leicht zersetzt. Als Zersetzungsprodukte ergeben sich hierbei Azoxybenzol, Oxalsäure und Ammoniak, das sehr leicht durch den Geruch festgestellt werden kann. Durch verdünnte Säuren werden die Dicyanverbindungen in der Wärme gleichfalls zum großen Teil zersetzt. Unter gewissen Bedingungen, nach Angaben von Hölkeskamp, bilden sie jedoch salzsaure Salze, unter anderen Umständen geben sie den weiter unten beschriebenen Farbstoff.

Analog den Angaben von Hölkeskamp habe ich die Acetylprodukte der Dicyanverbindungen dargestellt. Dies geschieht durch Behandeln dieser Körper mit Essigsäureanhydrid beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Acetylprodukte geben mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr. Anstelle derselben tritt jedoch eine blutrote Färbung auf.

Auch bei den Acetylverbindungen liegt der Schmelzpunkt entsprechend den Ausgangsprodukten beim o.-Derivat höher als bei dem p.-Substituenten.

Außerdem versuchte ich die Dicyankörper mit salzsaurem Hydroxylamin in Reaktion zu bringen. Ich führte diesen Versuch unter den verschiedensten Bedingungen aus. Als Lösungsmittel wandte ich abs. Alkohol, gewöhnlichen Alkohol und auch Alkohol + Wasser an. In allen diesen Fällen erhielt ich zum größten Teil eine anorganische Bestandteile enthaltende, hochschmelzende Substanz. Zum geringsten Teil erhielt ich hierbei einen bei 37—38° schmelzenden Körper, der in Wasser unlöslich ist und mit Eisenchlorid keine Blaufärbung gibt. Es gelang mir nur sehr schwer, dieses in den meisten org. Lö-

sungsmitteln lösliche, niedrigschmelzende Produkt in genügender Menge zu isolieren. Die Elementaranalyse ergab Werte, die nicht auf die zu erwartende Bildung einer Hydroxylaminverbindung des Dicyankörpers passen.

Weiterhin ließ ich auf die Dicyanverbindung des Phenylhydroxylamins in alkoholischer Lösung Phenylhydroxylamin im Verhältnis 1 : 1 Mol. einwirken. Ich erhielt hierbei einen hochschmelzenden, weißen Körper, der sich bei 310° bräunt, bei 328° zum großen Teil zersetzt, und schließlich bei 393° unter Volumenvergrößerung aufschmilzt. Er läßt sich ähnlich dem Nebenprodukt des Dicyankörpers aus Eisessig umkristallisieren. Das Nebenprodukt der Dicyanverbindung zersetzt sich nach Angaben von Hölkeskamp bei 326—330°. Es ist wahrscheinlich, daß es eine ähnliche Zusammensetzung besitzt wie der obige Körper.

Ich versuchte auch, den Dicyankörper zu benzoylieren. Die Schotten-Baumannsche Methode führte zu keinem Ergebnis, auch dann nicht, wenn als Lösungsmittel Pyridin angewandt wurde. Ich versuchte alsdann, die Benzoylierung in anderen Lösungsmitteln vorzunehmen, unter anderem in Aceton. Hierbei erhielt ich bei allen 3 Dicyanverbindungen Produkte, in denen ich zuerst die Benzoylverbindungen vermutete. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen, sowie die Molekulargewichtsbestimmungen ließen diese Annahme nicht zu. Die Ergebnisse deuteten viel mehr darauf hin, daß sich 1 Mol Aceton mit 1 Mol. des Dicyankörpers verbunden haben müßte. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß ich zu demselben Resultat gelangte, als ich den Dicyankörper in alkalischer Lösung ohne Benzoylchlorid nur mit der berechneten Menge Aceton versetzte. Als ich zu dieser Acetonverbindung des Dicyankörpers — den ich kurz Acetonkörper nennen werde — in alkalischer Lösung Jod zusetzte, trat bald deutlich ein Jodoformgeruch auf, was als ein Beweis für das Eintreten der Acetongruppe in die Dicyanverbindung gelten muß. Auch der Umstand, daß der Acetonkörper mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gibt, deutet auf dieselbe Tatsache hin. Durch Einwirkung von 2 Mol. Anisaldehyd auf 1 Mol. Acetonkörper in

alkalischer Lösung bildet sich nicht die Anisalverbindung des Acetonkörpers, sondern Dianisalaceton, das durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem Dianisalaceton als solches identifizieren konnte. Das Aceton sitzt also nur locker in der Dicyanverbindung. Ein Versuch, im Filtrat der Lösung, in welcher die Kondensation mit Anisaldehyd ausgeführt worden war, den Dicyankörper nachzuweisen, verlief ohne Ergebnis. Wahrscheinlich zersetzt sich der Dicyankörper in der stark alkalischen Lösung.

Analog den Acetonkörpern stellte ich auch die entsprechenden Acetophenonkörper der Dicyanverbindungen dar. Es ist mir indessen nicht gelungen, das Benzophenon mit den Dicyankörpern in Reaktion zu bringen

Schon Hölkeskamp wies darauf hin, daß der Dicyankörper mit „HCl" vom spez. Gewicht 1,07 innerhalb von 10—14 Tagen einen blaugrünen Farbstoff gibt, der sich durch Behandlung mit Wasser und Soda in blauvioletten Flocken zusammenballt. Er gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung, in Alkohol, Nitrobenzol, Anilin und Aether löst er sich zum Teil mit blauer Farbe, in Benzol und Paraffinöl mit schöner roter Farbe auf. In Natronlauge löst er sich gleichfalls mit blauer Farbe auf, die beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wiederkehrt. Dieser Farbstoff gibt mit Eisenchlorid keine erkennbare Farbreaktion; er reduziert Fehlingsche Lösung.

Mit Indigo hat der Farbstoff gemein, daß er sich in Alkohol mit blauer, in Paraffinöl mit violettroter Farbe löst, und durch Reduktion mit Zinkstaub in wässrig-ammoniakalischer Lösung eine Küpe gibt. Die filtrierte Küpe färbt sich zwar an der Luft, gibt aber keinen Niederschlag. Daran trägt wahrscheinlich der Umstand die Schuld, daß der Farbstoff nur zum Teil in Lösung geht, weitaus die Hauptmenge als eine in Wasser unlösliche Verbindung auf dem Filter bleibt. Abweichend vom Indigo sublimiert der Farbstoff nicht. Er entwickelt beim Erhitzen weiße und bräunliche Dämpfe, um alsdann zu verharzen. Ein 4—5stündiges Kochen des Farbstoffes am Rückflußkühler über freier Flamme mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1, und

die darauffolgende Behandlung mit Soda ergab wohl einen violett gefärbten Farbstoff, der jedoch dem Indigo nicht ähnlich war. Außerdem konnte ich die Feststellung machen, daß die Acetylverbindung des Dicyankörpers mit verdünnter Schwefelsäure nach einigen Tagen ebenfalls einen grünlichen Farbstoff abschied.

Der Acetonkörper gibt mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,05—1,07 gleichfalls einen blaugrünen Farbstoff. Der Unterschied hierbei ist, daß der Acetonkörper unter denselben Bedingungen bereits innerhalb von 3—4 Tagen diesen Farbstoff und zwar in bedeutend besseren Ausbeuten liefert. Dieser ist nach der Behandlung mit Wasser und Soda schön dunkelviolett gefärbt. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe auf, die nach längerem Stehen, schneller durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Grün übergeht. In Alkohol löst sich dieser Farbstoff mit schöner dunkelblauer, in Natronlauge mit blauvioletter Farbe auf. Gleichfalls läßt es sich verküpen. Die Küpe färbt sich an der Luft sofort blau. Hierbei konnte ich die Unlöslichkeit der durch die Reduktion entstehenden Leukoverbindung in Wasser feststellen. Verküpe ich jedoch den Farbstoff in alkoholisch-wässriger Lösung, dann fällt aus der filtrierten Küpe, die sich zuerst sofort blau, dann grünlich und zum Schluß rötlichviolett färbt, der Farbstoff wieder aus. Zum Teil konnte ich denselben in kristalliner, blättchenartiger Form erhalten. Die Kristalle sind aber schwer in reinem Zustande zu gewinnen, weil der Farbstoff in der Küpe gleichzeitig in dunkelvioletten Flocken ausfällt. Die Kristalle sind schön doppelbrechend und besitzen eine dunkelgrünliche Färbung. Beim Erhitzen sublimierten diese zum Teil mit gelblichgrüner Farbe. Behandelt man die Küpe mit H_2O_2, so fällt der Farbstoff zum großen Teil in gelblichgrüngefärbten Kristallen aus. Auch die Acetophenonverbindung der Dicyankörper gibt mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,05—1,07 einen ähnlichen Farbstoff.

Praktischer Teil.

Die Darstellung der Dicyanverbindungen der Arylhydroxylamine.

Die Darstellung des Phenylhydroxylamins erfolgte nach dem bekannten Verfahren durch Reduktion des Nitrobenzols in neutraler Lösung unter Zusatz von Ammoniumchlorid. Als Reduktionsmittel wurde Zinkstaub angewandt. Das Phenylhydroxylamin wird nach dem Aussalzen in Aether aufgenommen und durch Filtration von Kochsalz befreit. Bevor man nun in die ätherische Lösung das Dicyangas einleitet, ist es am zweckmäßigsten, diese ätherische Lösung mit wasserfreiem Na_2SO_4 zu trocknen; denn die Anwesenheit größerer Mengen von Wasser verhindert entweder ganz die Bildung des Dicyankörpers, oder es entstehen dabei ölige und harzige Produkte. Am sichersten und am reinsten habe ich den Dicyankörper erhalten, wenn das Arylhydroxylamin vorher noch einmal umkristallisiert und getrocknet worden ist. Dieselben Angaben gelten auch für die bei den substituierten Arylhydroxylamine, das p.- und o.-Tolylhydroxylamin. Das p.-Tolylhydroxylamin stellte ich nach der Vorschrift von Bamberger und Rising, Ann. Bd. 316, 280 dar, nach der das p.-Nitrotoluol in einer ätherisch-wässrigen Lösung unter Zusatz von Ammoniumchlorid durch Zinkstaub reduciert wird. Das o.-Tolylhydroxylamin erhielt ich nach den Angaben von Wohl, Ann. Bd. 316, 278. Hierbei wird das o.-Nitrotoluol in einer alkoholisch-wässrigen Lösung in Anwesenheit von Ammoniumchlorid mit Zinkstaub reduciert und zwar bei einer Temperatur von 65—70°. Bei diesen substituierten Arylhydroxylaminen, besonders dem o.-Tolylhydroxylamin, ist es angebracht, daß man deren ätherische Lösung, bevor man zum Ein-

leiten von Dicyangas übergeht, mit entwässertem Na_2SO_4 trocknet. Gerade beim o.-Tolylhydroxylamin wirken die geringsten Mengen von Wasser störend auf die Bildung des betreffenden Dicyankörpers ein. Bei den anderen beiden Arylhydroxylaminen rufen geringe Mengen von Wasser nicht diese Störungen hervor. Es ist zwar nicht notwendig, das Dicyangas zu trocknen, außer bei o.-Tolylhydroxylamin, bei den anderen beiden Arylhydroxylaminen ist es aber angebracht, eine leere Wasserflasche dazwischen zu schalten. Dies verhindert nämlich, daß die durch die Reaktionswärme im Entwicklungskolben sich bildenden Wasserdämpfe in die ätherische Lösung der Arylhydroxylamine übergehen. Auch dadurch kann zuweilen die Ausbeute an den betreffenden Dicyankörpern sehr beeinflußt werden. Die Dicyanverbindungen der Arylhydroxylamine werden je nach der Konzentration der ätherischen Lösung in größeren oder kleineren Ausbeuten gewonnen. Um das Verhältnis der für die Ausbeuten günstigsten Konzentration festzustellen, habe ich in dieser Beziehung eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Bei dem Verhältnis des Arylhydroxylamins zum Aether von 1 : 20 — gemeint ist jedesmal das Verhältnis von Grammen der Hydroxylamine zu ccm Aether — mußte ich lange Zeit hindurch das Dicyangas einleiten, um die ätherische Lösung damit zu sättigen; denn nur dann wird die Dicyanverbindung der Arylhydroxylamine gebildet. Unter den obigen Bedingungen erhielt ich eine Ausbeute an dem Dicyankörper, die ungefähr 10% betrug. Bei dem Verhältnis des Arylhydroxylamins zum Aether wie 1 : 8, oder höchstens 1 : 10 erhielt ich die günstigsten Ausbeuten an den betreffenden Dicyanverbindungen. Beim p.-Tolylhydroxylamin, sowie beim Phenylhydroxylamin erreichte ich unter diesen Umständen Ausbeuten bis zu 75%, während ich beim o.-Tolylhydroxylamin nie eine größere Ausbeute als bis zu 50% erhalten konnte. Wendet man ein noch geringeres Verhältnis als 1 : 8 an, z. B. 1 : 5, oder nur soviel Aether, daß das Arylhydroxylamin sich gerade darin löst, so werden die Ausbeuten wieder geringer. Obgleich sich das Reaktionsprodukt als dicker Kristallbrei ausscheidet, wird die Bildung eines Nebenproduktes des Dicyankörpers begünstigt.

Wenn man aus einer solchen konz. Lösung den Kristallbrei schnell absaugt und dann in das Filtrat noch einmal Dicyangas einleitet, so fällt wieder ein Teil des Dicyankörpers aus, der aber bereits mit dem Nebenprodukt der Dicyanverbindung vermengt ist. Während die Dicyankörper der Arylhydroxylamine ein gelblichweißes Aussehen besitzen, ist das Nebenprodukt bereits dunkelgelb bis braun gefärbt. Es löst sich auch nicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Der Dicyankörper des o.-Tolylhydroxylamins scheidet sich oft in Form eines dunkelbraunen Harzes, das mit Kristallen durchsetzt ist, an den Wänden des Gefäßes ab. Man kann dieses harzige Produkt am besten durch öfteres Nachwaschen mit an Dicyangas gesättigtem Aether entfernen. Die Dicyanverbindungen lassen sich bequem aus Alkohol oder Aceton durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade umkristallisieren. Man muß ein zu starkes Erhitzen hierbei vermeiden, denn die Dicyankörper sind in Lösungen, besonders in der Wärme, sehr leicht zersetzlich. Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß die ätherischen Lösungen der Arylhydroxylamine, besonders die der o.-Tolylverbindung beim Einleiten von Dicyangas zum mindestens in Eis oder in eine Kältemischung gestellt werden müssen, denn das heiße Dicyangas beschleunigt ebenfalls die Bildung des bereits erwähnten Nebenproduktes. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Dicyankörper habe ich deren Schmelzpunkte auf folgende Weise bestimmt: ich erhitzte die Schwefelsäure im Schmelzpunktsapparat bis kurz unter den Schmelzpunkt der betreffenden Dicyanverbindungen, um zu vermeiden, daß die Schwefelsäure längere Zeit im heißen Zustande auf diese Körper einwirken kann. Beim langsamen Erhitzen nämlich kann man beobachten, daß die Dicyankörper sich bereits durchschnittlich 25° unter ihrem Schmelzpunkt zu bräunen beginnen. Auf die oben geschilderte Art und Weise erhielt ich die folgenden Schmelzpunkte: für die Dicyanverbindung des Phenylhydroxylamins 135—136° — Hölkeskamp gibt 132—134° an —, für das p.-Tolylhydroxylaminderivat 139—140°, für die o.-Verbindung 168—169°. Alle diese Dicyanverbindungen zersetzen sich bei ihrem Schmelzpunkt unter Volumenvergrößerung. Hierbei konnte ich die Abweichung von der allgemeinen An-

nahme, daß die p.-Substituenten höher schmelzen, als die betreffenden o.-Verbindungen, beobachten. Die Analysen der betreffenden Dicyanverbindungen bestätigten die Angabe von Hölkeskamp, daß sich 1 Mol. des Arylhydroxylamins mit 1 Mol. Dicyan verbindet. Bei der Elementaranalyse sowie bei den Molekulargewichtsbestimmungen der Dicyanverbindungen des Phenyl-, des p.- und o.-Tolylhydroxylamins erhielt ich folgende Werte:

Für die **Phenylhydroxylaminverbindung:**

„C" und „H" Bestimmung:		„N" Bestimmung:	
1. Subst.:	0,1245 g	1. Subst.:	0,1046 g
Gef.: CO_2	0,2741 g	Gef.:	23,6 ccm
Gef.: H_2O	0,0503 g	bei 747 mm und 15° C	
ber.: für C	60,06%	ber. für N	26,28%
für H	4,52%		
2. Subst.:	0,1532 g	2. Subst.:	0,0988 g
Gef.: CO_2	0,3327 g	Gef.:	22,4 ccm
Gef.: H_2O	0,0628 g	bei 747 mm und 16° C	
ber. für C	59,24%	ber. für N	26,32%
für H	4,59%		

Die theoretischen Werte für die Formel $C_8H_7N_3O$ lauten:

C = 59,62% H = 4,35% N = 26,09%

Die o.-Tolylhydroxylaminverbindung.

„C" und „H" Bestimmung:		„N" Bestimmung:	
1. Subst.:	0,1426 g	1. Subst.:	0,0964 g
Gef.: CO_2	0,3218 g	Gef.:	19,9 ccm
Gef.: H_2O	0,0686 g	bei 750 mm und 16° C	
ber. für C	61,56%	ber. für N	24,06%
für H	5,38%		
2. Subst.:	0,1328 g	2. Subst.:	0,1012 g
Gef.: CO_2	0,3017 g	Gef.:	20,9 ccm
Gef.: H_2O	0,0629 g	bei 750 mm und 15° C	
ber. für C	61,98%	ber. für N	24,16%
für H	5,30%		

Die theoretischen Werte für die Formel $C_9H_9N_3O$ lauten:

C = 61,71% H = 5,14% N = 24,00%

p.-Tolylhydroxylaminverbindung.

1. Subst.:	0,1308 g	2. Subst.:	0,1618 g
Gef.: CO_2	0,2968 g	Gef.: CO_2	0,2624 g
Gef.: H_2O	0,0624 g	Gef.: H_2O	0,0546 g
ber. für C	61,90%	ber. für C	61,50%
ber. für H	5,34%	ber. für H	5,25%

1. Subst.:	0,0942 g	2. Subst.:	0,1018 g
Gef.:	19,6 ccm	Gef.:	21,3 ccm
bei 749 mm und 16° C		bei 748 mm und 17° C	
ber. für N	24,22%	ber. für N	24,24%

Die theoretischen Werte für die p.-Tolyldicyanverbindung für die Formel $C_9H_9ON_3$ lauten:

für C = 61,71%; für H = 5,14%; für N = 24,00%

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunkterhöhungsmethode von Beckmann ergab für die Dicyanverbindung des o.-Tolylhydroxylamins folgende Werte:

1. Als Lösungsmittel wandte ich Aceton an und zwar 25 g, Subst. 0,0736 g. Die Siedepunktkonstante für Aceton ist 18, die Siedepunkterhöhung betrug 0,030°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht mit 176—177.

2. Subst.: 0,0726 g, Lösungsmittel 25 g, Siedepunktkonstante —18, Siedepunkterhöhung —0,030°, daraus berechnet das Molekulargewicht mit 172.

Der theoretische Wert für den betreffenden Körper berechnet sich mit 175.

Die Spaltung des Dicyankörpers mit verd. Natronlauge in der Kälte.

Während Hölkeskamp die Spaltung des Dicyankörpers in der Wärme durchführte, ist es mir gelungen, die Dicyanverbindung des Phenylhydroxylamins mit verd., ungefähr 10% Natronlauge in der Kälte zu spalten. Ich ließ zu diesem Zweck den mit der Natronlauge (10 ccm) versetzten Dicyankörper

(½ g) ungefähr 1—2 Wochen lang stehen. Die Dicyanverbindung löste sich zuerst mit einer dunkelgelben Farbe auf. Nach längerem Stehen (4—5 Tage) konnte ich beobachten, daß sich lange gelbe Nadeln von Azoxybenzol abgeschieden hatten. Ich saugte diese Nadeln ab, trocknete sie, und nach dem Umkristallisieren hatten dieselben einen scharfen Schmelzpunkt von 36°. Das Filtrat dieses Ansatzes machte ich essigsauer, und nach Zusatz von Calciumchlorid fiel ein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag aus, das Calciumoxalat. Des von Hölkeskamp erwähnten, nach Vanille riechenden Nebenprodukts konnte ich nicht habhaft werden. Bei der Dicyanverbindung des p.-Tolylhydroxylamins konnte ich feststellen, daß sich diese sogar mit einer Lösung von Natriumalkoholat in der Kälte, allerdings auch erst nach längerem Stehen von ungefähr 14 Tagen, in die betreffenden Komponenten spalten läßt.

Die Acetylierung der Dicyankörper.

Die Acetylverbindungen der Dicyankörper lassen sich gemäß den Angaben von Hölkeskamp leicht darstellen. Man verwendet hierzu Essigsäureanhydrid, indem man die Dicyanverbindungen darin durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade auflöst. Bei der Dicyanverbindung des p.-Tolylhydroxylamins muß man ein Erwärmen ganz vermeiden. In diesem Falle löste ich den Dicyankörper in der Kälte durch Schütteln in Essigsäureanhydrid. Alsdann werden diese Lösungen in die 10—20fache Menge Wasser, das durch eine Kältemischung gekühlt wird, unter dauerndem Rühren gegossen. Dabei fallen die Acetylprodukte in weißen Flocken aus. Das von Hölkeskamp dargestellte Acetylprodukt besitzt einen Schmelzpunkt von 148°, die beiden anderen Acetylverbindungen haben aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert die folgenden Schmelzpunkte: das p.-Derivat einen solchen von 150—151°, die o.-Verbindung schmilzt bei 177—178°. Die Acetylverbindungen besitzen sauren Charakter, sie lösen sich in Natronlauge mit gelbgrüner Farbe auf, in kalter verd. Salzsäure sind sie unlöslich. Mit konz. Schwefelsäure färben

sich die Acetylverbindungen blau. Läßt man eine mit verd. Schwefelsäure versetzte Lösung der Acetylkörper ungefähr 14 Tage lang stehen, so scheidet sich hierbei, wie es auch bei der Behandlung mit Salzsäure der Fall ist, ein blaugrüner Farbstoff ab. Mit Eisenchlorid geben die Acetylverbindungen eine rote Färbung, die auf Zusatz von etwas Säure wieder verschwindet. Die blaue bis blauviolette Eisenfärbung, die den Dicyankörpern eigentümlich ist, besitzen die Acetylkörper nicht mehr. Die Acetylverbindungen vermögen Fehlingsche Lösung zu reduzieren. Das von Hölkeskamp dargestellte Acetylprodukt besteht aus feinen, weißen Nadeln, ebenso hat das Acetylderivat des p.-Tolylhydroxylamins die Form von langen, weißen, doppelbrechenden Nadeln, während die entsprechende o.-Verbindung aus weißen, stark doppelbrechenden Blättchen besteht. Beim Schmelzen haben alle drei die Eigenschaft, sich unter Volumenvergrößerung zu zersetzen. Die Analysen des von Hölkeskamp dargestellten Acetylproduktes, des Phenylderivats, ergaben folgende Werte:

„C" und „H" Bestimmung:		„N" Bestimmung:	
1. Subst.:	0,1316 g	1. Subst.:	0,1026 g
Gef.: CO_2	0,2829 g	gef.:	18,1 ccm
Gef.: H_2O	0,0541 g	bei 758 mm und 18° C	
ber. für C	58,65%	ber. für N	20,64%
ber. für H	4,6%		
2. Subst.:	0,1184 g	Subst.:	0,1104 g
gef.: CO_2	0,2558 g	gef.:	19,7 ccm
gef.: H_2O	0,0497 g	bei 760 mm und 20° C	
ber. für C	58,94%	ber. für N	20,79%
ber. für H	4,7%		

Die theoretischen Werte für diesen Körper $C_{10}H_9O_2N_3$ ergeben für C = 59,11%; für H = 4,43%; für N = 20,69%.

Acetylverbindung des p.-Tolyldicyans.

1. Subst.:	0,1262 g	2. Subst.:	0,1086 g
gef.: CO_2	0,2764 g	gef.: CO_2	0,2376 g
gef.: H_2O	0,0572 g	gef.: H_2O	0,0500 g
ber. für C	59,75%	ber. für C	59,69%
ber. für H	5,07%	ber. für H	5,15%

1. Subst.:	0,0986 g	2. Subst.:	0,1012 g
gef.:	16,4 ccm	gef.:	16,9 ccm
bei 746 mm und 16° C		bei 746 mm und 18° C	
ber. für N	19,28%	ber. für N	19,23%

Die „N"-Bestimmung der Acetylverbindung des o-Tolyldicyans.

1. Subst.:	0,0992 g	2. Subst.:	0,1104 g
gef.:	16,2 ccm	gef.:	18,3 ccm
bei 748 mm und 15° C		bei 748 mm und 17° C	
ber. für N	19,05%	ber. für N	19,2%

Die theoretischen Werte für die Acetylverbindungen des o- und p-Tolyldicyans für die Formel $C_{11}H_{11}O_2N_3$ lauten:
für „C" — 59,73%, für H — 4,98%, für „N" 19,00%.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf den Dicyankörper des Phenylhydroxylamins.

Als Lösungsmittel nahm ich eine wässerige Aufschlämmung beider Körper, wässerigen Alkohol und auch absoluten Alkohol. Zur Bindung der Salzsäure vom Hydroxylamin fügte ich die berechneten Mengen von Natriumacetat, Soda, Natronlauge oder Natriumalkoholat hinzu. Alsdann wechselte ich auch die Mengenverhältnisse; ich nahm entweder die berechneten Mengen oder auch ein Vielfaches des salzsauren Hydroxylamins. Die Ansätze ließ ich 7—10 Tage lang stehen. Meistenteils fiel hierbei trotz der berechneten Mengen ein hochschmelzendes, anorganische Bestandteile enthaltendes Produkt aus, das bei etwa 190° schmolz. Zum geringsten Teil erhielt ich einen niedrigschmelzenden Körper. Am reinsten bekam ich denselben ohne Zusatz von HCl-bindenden Mitteln, jedoch nur in ganz geringen Mengen. Hierbei muß man den bereits nach 5—7 Tagen in gelben Flocken ausfallenden Körper abfiltrieren; denn nach längerem

Stehen wirkt die Salzsäure des Hydroxylamins bereits farbstoffbildend auf den Dicyankörper ein. Der niedrigschmelzende gelblich-weiße Körper gibt mit Wasser nachgewaschen und aus Essigester umkristallisiert mit Eisenchlorid keine Blaufärbung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 37—38°. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser unlöslich, und enthält kein Chlor.

Analyse:

„C" und „H" Bestimmung:		„N" Bestimmung:	
Subst.:	0,0876 g	Subst.:	0,0982 g
gef.: CO_2	0,2020 g	gef.:	12,0 ccm
gef.: H_2O	0,0352 g	bei 752 mm und 20° C	
ber. für C	62,91%	ber. für N	14,09%
ber. für H	4,5%		

Diese Werte lassen nicht auf die zu erwartende Hydroxylaminverbindung des Dicyankörpers schließen.

Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydroxylamin auf die Dicyanverbindung desselben.

Auf 1 Mol. der Dicyanverbindung des Phenylhydroxylamins ließ ich in alkoholischer Lösung 1 Mol. Phenylhydroxylamin einwirken. Nach einigen Tagen fiel ein grauweißer, hochschmelzender Körper aus, der in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlöslich ist. Er läßt sich lediglich aus heißem Eisessig oder aus schwefelsaurer Lösung durch Ausfällen mit Ammoniak reinigen. Bei 310° fängt der Körper an sich zu bräunen; er zersetzt sich bereits zum größten Teil bei 328°. In dieser Beziehung besitzt er große Aehnlichkeit mit dem von Hölkeskamp beschriebenen Nebenprodukt bei der Darstellung des Dicyankörpers. Auch das Nebenprodukt läßt sich nur auf die oben erwähnte Weise reinigen. Sein Schmelzpunkt liegt nach meinen Beobachtungen zwischen 330—335°, wobei er sich zersetzt. Auch beginnt es sich bei 310—315° zu bräunen. Ob diese beiden Körper bei 330° völlig geschmol-

zen sind, konnte ich nicht feststellen, denn beide zersetzen sich bei dieser Temperatur zum größten Teil unter Volumenvergrößerung. Man könnte jedoch annehmen, daß das Nebenprodukt mit dem synthetisch dargestellten Körper identisch ist. Hölkeskamp hatte bei der Elementaranalyse folgende Werte erhalten: für C = 61,9%, für H = 4,8%, für N = 26,0%. Addiert man rein theoretisch 1 Mol. Phenylhydroxylamin mit 1 Mol. Dicyankörper desselben, so errechnet man daraus für C — 62,2%, für H — 5,18% und für N — 20,74%. Daraus kann man ersehen, daß die beiden Werte, der errechnete und der von Hölkeskamp gefundene, sich außer dem „N„-Werte nicht wesentlich unterscheiden.

Benzoylierungsversuche der Dicyankörper.

Ich versuchte außerdem die Dicyanverbindungen zu benzoylieren. Auch hierbei wandte ich die verschiedensten Bedingungen an. Bei allen diesen Versuchen arbeitete ich unter Eiskühlung, um ein vorzeitiges Zersetzen der Dicyankörper, welches in Lösungen besonders schnell vor sich geht, zu vermeiden. Nach der Methode von „Schotten und Baumann" gelangte ich bei genau berechneten Mengen zu keinerlei Resultat. Jedesmal erhielt ich hierbei einige dunkle, schwammige Flocken, die sich nicht umkristallisieren ließen. Bei einem anderen Versuch wandte ich mit Eis gekühltes Pyridin als Lösungsmittel an. Nachdem ich diese mit Benzoylchlorid versetzte Lösung längere Zeit unter ständiger Kühlung schüttelte, stumpfte ich alsdann das Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure ab, und behandelte den entstandenen Niederschlag mit Sodalösung. Auch hierbei erhielt ich einen dunklen, fast schwarzen Rückstand, der sich nicht umkristallisieren ließ. Hierauf versuchte ich die Dicyankörper noch einmal nach „Schotten und Baumann" zu benzoylieren, indem ich aber, um ein schnelles Zersetzen durch die Natronlauge zu verhindern, als Lösungsmittel Aceton anwandte. Dieser Versuch wurde gleichfalls unter Eiskühlung durchgeführt. Ich erhielt auf diese

Weise einen neuen in Wasser, verdünnten Alkalien, und in verdünnten Säuren unlöslichen Körper, den ich anfänglich für das gesuchte Benzoylprodukt hielt. Die Analysen, sowie die Molekulargewichtsbestimmungen ließen diese Annahme nicht zu. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuteten darauf hin, daß lediglich eine Umsetzung des Acetons mit dem Dicyankörper stattgefunden hat.

Einwirkung des Acetons und des Acetophenons auf die Dicyankörper.

Bestätigt wurde die obige Annahme dadurch, daß bei Anwendung von weniger Benzoylchlorid sich die Ausbeuten der vermeintlichen Benzoylverbindung erhöhten. Als ich den Versuch, ohne Benzoylchlorid, lediglich in einer alkalischen Lösung mit der berechneten Menge Aceton unter Eiskühlung ansetzte, gelangte ich zu demselben Resultat. Nach ganz kurzer Zeit fiel die Acetonverbindung des Dicyankörpers — den ich kurz als Acetonkörper bezeichnen werde — in weißen, glänzenden Blättchen aus. Ich stellte alsdann den Acetonkörper auf folgende Weise dar: Ich löste 1 g des Dicyankörpers in 10 ccm verdünnter 10% Natronlauge unter Zusatz von ebensoviel Wasser. Diese Mischung schüttelte ich in Eiskühlung bis zur vollständigen Lösung des Dicyankörpers; dann fügte ich ein wenig mehr als die für 1 Mol. berechnete Menge Aceton hinzu. In ganz kurzer Zeit fällt bereits der Acetonkörper aus. Er ist in Aceton leicht löslich, schwerer in Alkohol. Umkristallisiert habe ich denselben aus heißem Benzol. Dieser Körper besteht aus weißglänzenden, doppelbrechenden Blättchen und besitzt einen Schmelzpunkt von 139°. Er ist in verdünnten Alkalien und Säuren unlöslich und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Der Acetonkörper schmilzt im Gegensatz zu den Dicyankörpern sowie deren Acetylprodukten, die sich unter Volumenvergrößerung zersetzen, klar und ohne Zersetzung auf. Zum Beweis, daß sich das Aceton mit dem Dicyankörper umgesetzt hat, fügte ich zu einer stark alkalischen Lösung des Aceton-

körpers Jod hinzu. Beim Schütteln dieser Lösung trat sofort ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Jodoform auf. Auch entsteht in alkalisch-alkoholischer Lösung des Acetonkörpers mit Anisaldehyd ein Niederschlag von Dianisalaceton, das ich als solches durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem Dianisalaceton identifizieren konnte. Das Auftreten der Dianisalverbindung könnte ein Beweis dafür sein, daß eine lockere Molekülverbindung vorliegt, indessen läßt sich der Dicyankörper aus Aceton ohne Alkalien unverändert umkristallisieren. Die Schmelzpunkte der beiden anderen Acetonkörper sind: für das aus weißen, doppelbrechenden Nadeln bestehende p.-Tolylprodukt 135—136°; für die in weißen, annähernd hexagonalen, doppelbrechenden Blättchen kristallisierende o.-Verbindung 176—177°. Die Kohlen-Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung des Acetonkörpers von der Phenylhydroxylaminverbindung ergaben folgende Werte:

„C" und „H" Bestimmung:		„N" Bestimmung:	
1. Subst.:	0,1097 g	1. Subst.:	0,1080 g
gef.: CO_2	0,2420 g	gef.:	18,2 ccm
gef.: H_2O	0,0556 g	bei 756 mm und 23° C	
ber. für C	60,18%	ber. für N	19,33%
ber. für H	5,67%		
2. Subst.:	0,1016 g	2. Subst.:	0,0922 g
gef.: CO_2	0,2234 g	gef.:	15,4 ccm
gef.: H_2O	0,0552 g	bei 756 mm und 24° C	
ber. für C	59,99%	ber. für N	19,10%
ber. für H	6,08%		

Die theoretischen Werte aus dem Additionsprodukt von Aceton und dem Dicyankörper und zwar von $C_{11}H_{13}O_2N_3$ berechnen sich: für C — 60,27%, für H — 5,93%, für N — 19,18%. Die theoretischen Werte der Acetoverbindung des Phenyldicyans — H_2O für die emp. Formel $C_{11}H_{11}ON_3$ berechnen sich für „C" — 65,87%, für „H" — 5,47%, für „N" — 20,89%. Die Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast — Ber. 55, 1, 1051 — ergab folgendes Resultat:

Subst. 0,0095 g; Kampfermenge: 0,1766 g; gef. eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 10°, daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 215,2. Der theoretische Wert des Molekulargewichts nach der angenommenen Formel $C_{11}H_{13}O_2N_3$ errechnet sich zu 219.

Analog dem Acetonkörper stellte ich die entsprechenden Acetophenonverbindungen der Dicyankörper — die ich einfachheitshalber „Acetophenonkörper" nennen werde — dar.

Um das Acetophenon besser mit der wässrig-alkalischen Lösung des Dicyankörpers in Reaktion zu bringen, fügte ich jedesmal ungefähr 3—5 ccm Alkohol hinzu. Sonst arbeitete ich mit denselben Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen wie bei den entsprechenden Acetonverbindungen. Der Acetophenonkörper von dem Phenylprodukt besteht aus feinen, weißen, doppelbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 134°, der Acetophenonkörper des p-Substitutionsproduktes, der in langen, weißen, doppelbrechenden Nadeln kristallisiert, schmilzt bei 167°, die entsprechende o-Verbindung, die weiße, stark doppelbrechende Blättchen bildet, hat einen Schmelzpunkt von 95,5°. Das chemische Verhalten der Acetophenonkörper entspricht demjenigen der Acetonkörper. Auffallend ist hierbei, daß die o-Verbindung des Acetophenonkörpers den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Umkristallisiert wurden die Acetophenonkörper aus wässrigem Alkohol und aus Benzol, wobei zu bemerken wäre, daß diese Körper ein schlechtes Kristallisationsvermögen besitzen.

Die N-Bestimmung für den Acetophenonkörper der o-Verbindung ergab folgende Werte:

1. Subst.:	0,1780 g	2. Subst.:	0,1502 g
gef.:	23 ccm	gef.:	19,5 ccm
bei 753 mm und 19° C		bei 753 mm und 20° C	
ber. für N	14,97%	ber. für N	14,98%

Der theoretische Wert des Acetophenonkörpers ergibt für N 14,95%.

Es ist mir indessen nicht gelungen, die entsprechenden Benzophenonverbindungen der Dicyankörper darzustellen. Bei diesem Versuche brachte ich unter Eiskühlung zu einer alkalisch-alkoholischen Lösung des Dicyankörpers eine alkoholische Lösung von Benzophenon. Auch nach längerem Stehen und nach Verdunsten des Alkohols bildete sich nicht der zu erwartende Benzophenonkörper. Dieser Umstand könnte wiederum ein Beweis für die lockere Bindung der Ketone mit den Dicyankörpern sein.

Die Farbstoffbildung der Dicyankörper.

Hölkeskamp wies bereits darauf hin, daß der Dicyankörper der mit einer Salzsäure vom spez. Gewicht 1,07 nach ungefähr 10 Tagen einen blaugrünen Farbstoff liefert, der mit Soda gewaschen sich in blauvioletten Flocken zusammenballt. Ich versuchte die günstigste Einwirkung der Salzsäure auf den Dicyankörper zu bestimmen. Hierbei wandte ich Salzsäure von verschiedenem spez. Gewicht an. Ich konnte feststellen, daß die Salzsäure, deren spez. Gewicht geringer ist als 1,05, sehr viel langsamer auf den Dicyankörper einwirkt; es ist hierzu eine Zeit von fast 3 Wochen nötig, um genügende Ausbeuten von dem blaugrünen Farbstoff zu erhalten. Das zur Bildung des Farbstoffes günstigste spez. Gewicht beträgt 1,05 bis 1,07. Hierbei konnte ich Ausbeuten bis zu 30% erhalten. Die Salzsäure von größerem spez. Gewicht, etwa 1,1, verringert bereits die Ausbeute wesentlich, da sich der Farbstoff in dieser Salzsäure zum großen Teil in Lösung befindet. Die Ausbeuten des blaugrünen Farbstoffes hängen außerdem vom Mengenverhältnis der Salzsäure vom spez. Gewicht 1,05—1,07 zu dem hierzu angewandten Dicyankörper. Als das günstigste Verhältnis stellte sich hierbei ein solches von 1 : 8—1 : 10 heraus, d. h. auf 1 g Dicyankörper werden 8—10 ccm Salzsäure angewandt. Der Farbstoff läßt sich nicht umkristallisieren. Er löst sich wohl in einigen organischen Lösungsmitteln, jedoch muß man dieselben ganz verdunsten lassen, um ihn wiederzuerhalten. So löst er sich in heißem

Alkohol, in Anilin und Aether mit blauer Farbe, in Benzol und Paraffinöl geht er mit schöner roter Farbe in Lösung. Mit Eisenchlorid gibt er keine sichtbare Farbreaktion. In Natronlauge löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe auf, die beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wiederkehrt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violettroter Farbe auf, ebenso in konzentrierter Salpetersäure, hier geht jedoch die Farbe bald in grün, dann in gelb über. In Essigsäureanhydrid löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe auf, die jedoch beim Erwärmen und beim Schütteln mit Wasser grün wird. Es scheidet sich hierbei in ganz geringen Mengen ein grüner Farbstoff aus. Beim Erhitzen im Glühröhrchen sublimiert der Farbstoff nicht, er zersetzt sich unter Entwicklung von weißen und gelben Dämpfen. Mit Ammoniak und Zink läßt er sich zu einer farblosen Küpe reduzieren, die sich an der Luft blau färbt. Ich konnte hierbei keine Abscheidung des Farbstoffes beobachten. Der Farbstoff ist nicht „Cl"-haltig. Die N-Bestimmungen ergaben für den mit Soda gewaschenen und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körper folgende Werte:

1. Subst.	0,0602 g	2. Subst.:	0,1158 g
gef.:	10,6 ccm	gef.:	20,2 ccm
bei 748 mm und 17° C		bei 752 mm und 14° C	
ber. für N	20,40%	ber. für N	20,53%

Die Acetylierung, sowie die Benzoylierungsversuche führten zu keinerlei Ergebnis. Lediglich der Farbstoff der o-Dicyanverbindung lieferte nach Schotten und Baumann ein grauweißes Benzoylierungsprodukt, das sich jedoch auch nicht umkristallisieren ließ. Es schmilzt bei 138°. Ein Versuch zur Gewinnung von Indigo führte zu keinem Ergebnis. Ich kochte zu diesem Zwecke den Farbstoff ungefähr 5 Stunden lang mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,15 über freier Flamme am Rückflußkühler. Nach darauffolgender Behandlung mit Soda erhielt ich ein dunkelblaues, fast schwarzes Produkt, das beim Glühen im Röhrchen nicht sublimierte. Es entwickelten sich auch hierbei weiße und gelbe Dämpfe, wobei der Körper zu einer violetten, lackartigen Masse erstarrte.

Die Zusammenstellung der wichtigsten Farbenreaktionen.

Farbstoff	H_2SO_4-Färbung	Mit H_2SO_4 nach längerem Stehen oder Erwärmen	NaOH-Färbung	Alkohol-Färbung	Schmelzpunkt
blaugrün roh	dunkelgrün	grünbraun mit H_2O schmutziggrün, fällt dabei wieder aus	blau	blau	bei 120° Zersetzungsbeginn, schmilzt bei 200°
blauviolett mit Na_2CO_3 gewaschen	violettrot	grünlich, fällt mit H_2O wieder aus	blau	blau	bei 200°
in NaOH gelöst mit HCl gefällt	blauviolett	dunkelgrün, fällt mit H_2O blaugrün aus	dunkelviolett	blau	bei 280°, an den Wänden setzen sich erst grüne, dann blaue, zuletzt rotviolette Tropfen an
aus Phenol umkristal.	violett	dunkelgrün, fällt mit H_2O blaugrün aus	hellviolett	blauviolett	über 300°, an den Wänden setzen sich grüne Tropfen an
in NaOH gelöst mit CH_3COOH gefällt	dunkelgrün	dunkelgrün, mit H_2O farblos	in der Wärme rötlich	schwachblau	über 300°
Benzoylprod. d. o.— Derivat	gelbgrün	gelbgrün, auch mit H_2O	hellgelb	farblos	138°

Alle diese Farbstoffe haben die Eigenschaft, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich zu zersetzen.

Der Farbstoff aus dem Acetonkörper.

Der früher geschilderte Acetonkörper gibt mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,05—1,07 gleichfalls einen blaugrünen Farbstoff. Mit Soda gewaschen, besitzt dieser eine dunkelviolette Farbe. Zum Unterschied von dem obigen Farbstoff liefert der Acetonkörper bereits innerhalb von 3—4 Tagen den Farbstoff und zwar in bedeutend größeren Ausbeuten. Als das günstigste Ansatzverhältnis erwies sich hier 1 : 15, d. h. auf 1 g des Acetonkörpers gab ich 15 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06. Nach 3 Tagen erhielt ich aus 2 g des Acetonkörpers 1,4 g von dem dunkelvioletten Farbstoff, was ungefähr einer Ausbeute von 70% entspricht. Er löst sich in Schwefelsäure mit weinroter Farbe auf. Nach längerem Stehen, schneller durch Erwärmen auf dem Wasserbade, geht die rote Farbe in grün über. Diese grüngefärbte schwefelsaure Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen blaugrünen Farbstoff aus. In Alkohol ist der Acetonfarbstoff mit schöner dunkelblauer, in Natronlauge mit blauvioletter Farbe löslich. Es gelang mir nicht, ihn umzukristallisieren, trotzdem er sich in einigen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Anilin, auflösen läßt. Auch in diesem Falle mußte ich das Lösungsmittel ganz abdunsten lassen, um die Substanz wiederzugewinnen. Der Schmelzpunkt liegt bei 290° unter Zersetzung. Der Farbstoff läßt sich in alkoholisch-wässriger Aufschlemmung mit Zink und Ammoniak verküpen. Die farblose Küpe färbt sich an der Luft erst blau, dann grün und zum Schluß rötlichviolett. Zur Küpe setzte ich stets noch einen Ueberschuß von konzentriertem Ammoniak hinzu, um die sich bildenden Zinkate in Lösung zu bringen. Nach ungefähr 24 Stunden fällt der Farbstoff in der Küpe aus. Zum Teil besteht er hierbei aus blättchenförmigen, schön doppelbrechenden, dunkelgrüngefärbten Kristallen; der andere Teil fällt wieder in dunkelvioletten Flocken aus. Wenn ich ein paar von den dunkelgrünen Kristallen in Röhrchen erhitzte, konnte ich deutlich beobachten, daß sie zum Teil bei 150° mit heller, gelblich-grüner Farbe an den Glaswänden sublimierten. Eine Stickstoffbe-

stimmung des dunkelvioletten Farbstoffes ergab für diesen folgende Werte:

Subst. 0,0582 g
gef. 11,9 ccm
bei 749 mm u. 19° C.
ber. sich für N — 23,48%.

Behandle ich die Küpe mit 3% Wasserstoffsuperoxyd, indem ich zu der stark ammoniakalischen Lösung ungefähr 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzufügte, so fiel nach 24 stündigem Stehen der Farbstoff zum größten Teil in gelblichgrünen Kristallen aus. Dieser Farbstoff hat gleichfalls die Fähigkeit, zum geringen Teil bei 100° zu sublimieren. Die Farbe der hier sublimierten Kristalle ist gelblichgrün. Bei weiterem Erhitzen setzen sich an den Glaswänden rötlich gefärbte Tropfen an, der Rest des Farbstoffes verharzt.

Die wichtigsten Farbreaktionen der beiden Küpenfarbstoffe.

Farbstoff	H_2SO_4-Färbung	Mit H_2SO_4 nach längerem Stehen oder Erwärmen	NaOH-Färbung	Alkohol-Färbung	Schmelzpunkt
Der Küpefarbstoff mit H_2O_2	gelblichgrün	Nach längerem Stehen oder Erwärmen – die Farbe beständig, mit H_2O fällt der Farbstoff aus	In der Kälte und Wärme fast farblos	gelblichgrün	Zwischen 70—80° fängt er an, zu sublimieren. Zum Schluß verharzt er
Der Küpefarbstoff ohne H_2O_2	Schmutziggrün	Nach längerem Stehen oder Erwärmen — die Farbe beständig, mit H_2O fällt der Farbstoff aus	In der Kälte farblos, in der Wärme schwachviolett	In der Kälte graugrün, in der Wärme weinrot	Sublimiert bei 150° teils in gelblichgrünen Kristallen, teils in Tropfen, zum Schluß verharzt er

Aus allen diesen Beobachtungen könnte man den Schluß ziehen, daß die Grundfarbe des von Hölkeskamp dargestellten, sowie des Acetonfarbstoffes grün ist, was auch deutlich an den aus der Küpe gewonnenen Kristallen sichtbar ist. Erwähnen möchte ich hier noch, daß auch der Acetonphenonkörper mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,05—1,07 einen grün gefärbten Farbstoff gibt.

Die Aldehydderivate von Arylhydroxylaminen.

Theoretischer Teil.

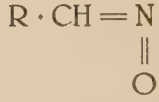
Allgemein bekannt dürfte es sein, daß die Erscheinung der flüssig-kristallinen Formen sowohl von der räumlichen Gestalt des Moleküls, als auch von den energetischen Einflüssen abhängt. Die räumlichen Wirkungen beruhen darauf, daß das Molekül möglichst langgestreckt sein muß, um flüssig-kristallin zu erscheinen. Es muß gewissermaßen in Stäbchenform — gradlinig geordnet — vorliegen. Diese Tatsachen sind durch die langjährigen Versuche von Professor Dr. Vorländer festgestellt worden. Mir ist von Professor Dr. Vorländer zur Aufgabe gestellt worden, außer den flüssig-kristallinen Eigenschaften der nachfolgenden Körper, die Wechselwirkung der Substituenten auf die flüssig-kristallinen Eigenschaften der isomeren Verbindungen festzustellen. Ich kombinierte zu diesem Zwecke p-Anisylhydroxylamin und p-Phenetylhydroxylamin mit den beiden entsprechenden Aldehyden: 1. mit p-Methoxybenzaldehyd, 2. mit p-Aethoxybenzaldehyd.

Aldehyd-komponente	Arylhydroxylamine.					
	p.-Methoxyphenyl-hydroxylamin			p.-Aethoxyphenyl-hydroxylamin		
	Sm. P. 1	Sm. P. 2	Existenz-gebiet	Sm. P. 1	Sm. P. 2	Existenz-gebiet
p.-Methoxy-benzaldehyd	128°	114°	+ 14°	140°	133°	+ 7°
p.-Aethoxy-benzaldehyd	135°	130°	+ 5°	169°	163°	+ 6°

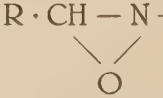
Hierbei konnte ich die Beobachtung machen, daß alle diese Kondensationsprodukte ein kleines bis mittelgroßes flüssig-kristallines Existenzgebiet besitzen. Das Kondensationsprodukt aus p-Methoxybenzaldehyd und p-Anisylhydroxylamin besitzt auffallenderweise ziemlich stark enantiotrope, flüssig-kristalline Eigenschaften, während die drei anderen Körper schwächere enantiotrope, flüssig-kristalline Phasen aufweisen. Diese Tatsachen beziehen sich auf die Beobachtungen im Schmelzpunktbestimmungsapparat. Gleichzeitig habe ich dabei bemerkt, daß die isomeren Verbindungen mit vertauschten p-Substituenten sowohl im Schmelzpunkt, als auch in ihren flüssig-kristallinen Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede aufweisen. Der p-Substituent im Arylhydroxylamin scheint einen stärkeren Einfluß auf die Lage des Schmelzpunktes 1 auszuüben als der p-Substituent im Aldehyd. Parallel zu diesen Kondensationsprodukten untersuchte ich die Verbindungen aus den entsprechenden Aminen mit denselben Aldehyden. Ich kondensierte Anisidin und Phenetidin 1. mit Anisaldehyd und 2. mit p-Aethoxybenzaldehyd. (Dissertation von Peter Hansen und Victor Bertleff, Halle). Schon früher (Vorländer, Ber. 40, 1422) ist die Feststellung gemacht worden, daß im allgemeinen die Aethoxysubstituenten einen größeren Einfluß auf die flüssig-kristalline Eigenschaft besitzen, als die Methoxykomponente. Die Kondensationsprodukte der Arylamine sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Aldehyd-komponente	Amine.					
	p-Anisidin			p-Phenetidin		
	Sm. P. 1	Sm. P. 2	Existenz-gebiet	Sm. P. 1	Sm. P. 2	Existenz-gebiet
p-Methoxybenz-aldehyd	79°	149°	— 70°	110,5°	129°	— 18,5°
p-Aethoxybenz-aldehyd	114°	122,5°	— 8,5°	126°	148°	— 22°

Auch von diesen Kondensationsprodukten kann man sagen, daß die Verbindungen mit der Aethoxykomponente ausgeprägtere flüssig-kristalline Eigenschaften besitzen, und daß die Verbindungen mit den vertauschten p-Substituenten ungleich flüssig-kristalline Eigenschaften haben. In Anschluß daran habe ich einige Versuche zur Aufklärung der Strukturformel der Kondensationsprodukte aus dem Arylhydroxylamin und Aldehyd gemacht. Es gibt in dieser Beziehung zwei Anschauungen: 1. die Annahme, daß der Stickstoff 5-wertig sei nach der Strukturformel:



2. eine Formulierung, wo der Sauerstoff gewissermaßen die Brücke zwischen dem Stickstoff und Kohlenstoff darstellt:*)



Die Kondensationsprodukte geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung und sind gegen verdünnte Säuren und Alkalien recht beständig. Um das p-Anisalphenylhydroxylamin auf den 5-fach gebundenen Stickstoff zu prüfen, führte ich folgende Versuche aus: ich probierte, diese Verbindung nach der allgemein bekannten Art mit Malonester in Reaktion zu bringen. Ich setzte diesen Versuch in alkoholischer und in Benzollösung an. Jedesmal erhielt ich ein öliges Produkt, das weder im Vacuum noch in einer Kältemischung erstarrte. Alsdann versuchte ich, das Kondensationsprodukt mit p-Toluidin zu kuppeln. Beim 5-wertigen Stickstoff könnte das p-Toluidin mit dieser

*) Abhandlungen darüber befinden sich in Ber. 22, 437 von J. Scheiber.
Ber. 52, 1093 (E. Bamberger);
Ber. 55, 3376 Fußnote 2;
Ber. 33, 941 (E. Bamberger);
Ber. 22, 429, 514, 1531 (E. Beckmann);
Ber. 22, 617 (Behrend und Leuchs).

Verbindung nach der bekannten Art der Nitrokörper reagieren. Statt dessen erhielt ich Anisal-p-Toluidin, das ich sowohl durch den Schmelzpunkt als auch durch den Mischschmelzpunkt mit direkt hergestelltem Anisal-p-Toluidin identifizieren konnte. Auch die Versuche, Metallsalze zu erhalten, führten zu keinem Erfolg.

Bei der Behandlung des p-Anisylphenylhydroxylamins mit Salzsäuregas kam ich zu folgenden Ergebnissen: auf die trockne Substanz selbst wirkt das HCl-Gas so heftig ein, daß der Körper sich zum größten Teil in ein harziges Produkt verwandelt. Beim Einleiten des HCl-Gases in eine Eisessiglösung des p-Anisylphenylhydroxylamins kam ich zu keinem Ergebnis. Analog der von Beckmann (Ann. 367, 272) dargestellten Jod- und Bromverbindungen leitete ich das HCl-Gas in eine benzolische Lösung des p-Anisylphenylhydroxylamins ein. Ich erhielt ein „Cl"-haltiges, gelblichgrünes Produkt. Ich konnte jedoch hierbei feststellen, daß das HCl nur locker an den Körper gebunden war und sich bereits mit Wasser auswaschen ließ. Das HCl verband sich mit dem p-Anisylphenylhydroxylamin gemäß der Analyse in dem Verhältnis von 1 : 1. Auch Beckmann hat denselben Körper bereits auf anderem Wege dargestellt, indem er den Aldehyd in ätherischer Lösung auf das salzsaure Phenylhydroxylamin einwirken ließ (siehe Ann. 365, 203). Die Versuche zur Acetylierung des p-Anisylphenylhydroxylamins führte ich mit Essigsäureanhydrid sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme aus. Jedesmal erhielt ich ein- und denselben Körper, der sich aber nicht als das Acetylprodukt, sondern als Anisoylanilid herausstellte. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}NO \cdot C_6H_5$ wandelte sich hierbei in $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO{-}NH \cdot C_6H_5$ um. Eine ähnliche Umlagerung hat bereits Beckmann beim Benzoylieren — nach „Schotten und Baumann" — und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid gefunden. Er wandte hierbei das Kondensationsprodukt, bestehend aus Benzaldehyd und Methylhydroxylamin, an, das sich durch die obigen Reaktionen in Benzamid umwandelte (siehe Ann. 365, 208 und Ber. 30, 2878 [H. Pechmann]). Der Umlagerungsversuch mit Essigsäureanhydrid allein ist von Beckmann nicht durchgeführt worden.

Praktischer Teil.

Darstellung des p-Anisyl- und p-Phenetylhydroxylamins.

Zuerst versuchte ich, das p-Anisylhydroxylamin nach den Vorschriften von A. Rising (Ber. 37, S. 43) darzustellen. Diese Methode beruht auf der Reduktion von p-Nitroanisol durch Zinkstaub in einer neutralen, wässrig-alkoholischen Lösung durch Zusatz von Salmiak. Die ersten Versuche nach dieser Vorschrift mißlangen mir in der Beziehung, daß die Ausbeuten mit den Angaben dieser Vorschrift nicht übereinstimmten. Anstatt der 50% erhielt ich nur eine Ausbeute von 5—10%. Auch die Methode von Zinin (Ber. 41, 1936) nach Willstätter und Kubli wie die Reduktion auf elektrolytischem Wege nach Haber zeitigten keine befriedigenden Ergebnisse. Ich entschloß mich daher, auf die Methode Rising zurückzugreifen. Nachdem ich einige Angaben dieser Darstellungsweise, und zwar die Temperatur und die Reduktionsdauer, einer Aenderung unterworfen hatte, gelang es mir endlich, das p-Anisylhydroxylamin in genügenden Mengen zu erhalten. A. Rising gibt als das Maximum der Reduktionstemperatur 65° an. Ich ließ jedoch die Temperatur während der Reduktion nicht höher als bis auf etwa 50—55° steigen und verlängerte hierbei die Reduktionsdauer. Während A. Rising dieselbe bei 65° auf 3 Min. angibt, reduzierte ich das p-Nitroanisol bei 50—55° etwa 15 Min. lang, indem ich das Zink während dieser Zeitdauer allmählich und unter dauerndem Schütteln hinzufügte. Stieg hierbei die Temperatur höher, so kühlte ich schnell das Reduktionsgemisch durch Hineinstellen des Kolbens in Eis oder Eiswasser. Es stellte sich hierbei heraus, daß die Ausbeuten sich unter diesen Bedingungen wesentlich günstiger gestalteten und ich auf diese Art und Weise Ausbeuten bis zu 50% erhalten konnte.

Einer ähnlichen Aenderung unterwarf ich auch die Darstellungsweise des p-Phenetylhydroxylamins, wobei ich hier die Reduktionstemperatur auf höchstens 45—50°, statt der angegebenen 60°, ansteigen ließ. Dementsprechend verlängerte ich auch in diesem Falle die Reduktionsdauer von 3 Min. auf etwa 15 Min. Im übrigen richtete ich mich sowohl beim p-Anisyl- und p-Phenetylhydroxylamin nach dem von A. Rising beschriebenen Angaben.

Die Darstellung der Aldehydkondensationsprodukte und ihre flüssig-kristallinen Eigenschaften.*)

Diese beiden Arylhydroxylamine habe ich abwechselnd mit den entsprechenden sustituierten Aldehyden, dem Anisaldehyd und dem p-Aethoxybenzaldehyd, kondensiert. Als Lösungsmittel wandte ich ein Gemisch von Aether und Alkohol an. Ich kondensierte diese Körper wegen der leichten Zersetzlichkeit der Arylhydroxylamine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Zu 1 g des Arylhydroxylamins und der entsprechenden Menge des Aldehyds nahm ich 10 ccm Aether und 15 ccm Alkohol. Diesen Ansatz ließ ich bei gewöhnlicher Temperatur 5—6 Stunden lang stehen. Ueber die einzelnen Kondensationsprodukte ist noch folgendes zu sagen:

---

*) Literatur darüber befindet sich:
Ber. 40, 1415 (Vorländer);
Ber. 29, 3040 (Gattermann);
Ber. 57, 2084 (Bamberger);
C 1898, Bd. 2, 80 (Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co.);
C 1905, Bd. 2, 764 (G. Plancher u. G. Piccini);
C 1909, Bd. 1b, 1811 (E. Beckmann);
C 1909, Bd. 1b, 1812 (Joh. Scheiber);
C 1909, Bd. 2b, 1230 (E. Beckmann);
Ann. 367, 273 (E. Beckmann).

1. Anisal-p-Anisylhydroxylamin.

Schmelzpunkte: 128°—114°, doppelbrechendes, gelbes Kristallpulver, schmilzt enantiotrop auf, gibt beim Abkühlen eine enantiotrope, flüssig-kristalline Schlierenphase, die sehr bald tafelig-kristallin erstarrt.

2. Aethoxybenzal-p-Anisylhydroxylamin.

Schmelzpunkte: 135°—130°, feines, gelblichweißes Kristallpulver mit schwacher Doppelbrechung, schmilzt zu einer enantiotropen, flüssig-kristallinen Schlierenphase von kleinem Existenzgebiet auf. Beim Abkühlen enthält sie entweder eine blättrige oder eine nadlige, feste Phase. Die blättrige Phase schmilzt gleichfalls flüssig-kristallin auf.

3. Anisal-p-Phenetylhydroxylamin.

Schmelzpunkte: 140°—133°, doppelbrechende, gelbliche Kristalle, schmelzen enantiotrop, flüssig-kristallin mit einem kleinen Existenzgebiet, erstarren dann in hellen Strahlen, nach einiger Zeit wird die Masse dunkler; beim Wiedererwärmen hellt sie sich auf und schmilzt dann wieder enantiotrop, flüssig-kristallin auf.

4. Aethoxybenzal-p-Phenetylhydroxylamin.

Schmelzpunkte: 169°—163°, doppelbrechende, gelbliche Blättchen, die beim ersten Aufschmelzen bereits in eine enantiotrope, flüssig-kristalline Schlierenphase übergehen, die dann in hellen Strahlen erstarrt.

Alle diese Kondensationsprodukte konnte ich leicht aus Benzol, Alkohol oder Aceton umkristallisieren. Sie haben ein mehr oder weniger gelbliches Aussehen, das vom Anisal-p-Anisylhydroxylamin bis zum p-Phenetylhydroxylamin | p-Aethoxybenzaldehyd, abnimmt.

Zwecks Untersuchung der flüssig-kristallinen Eigenschaften habe ich die entsprechenden Verbindungen der Arylamine

mit Anisaldehyd bzw. mit p-Aethoxybenzaldehyd dargestellt, um auch hier die Einwirkung des p-Substituenten in den isomeren Produkten festzustellen.*) Die Kondensationen wurden in alkoholischer Lösung durch 2stündiges Erwärmen ausgeführt. Umkristallisiert habe ich die Produkte aus Benzol. Die Untersuchung dieser Körper habe ich wegen der geringen Ausgeprägtheit ihrer flüssig-kristallinen Eigenschaften am Gutmannschen Heiztisch nach der Methode Haberland vorgenommen. Die Beobachtungen stellte ich ohne Deckgläschen mit gekreuzten Nicols an. Hierbei konnte ich die folgenden Eigenschaften feststellen:

1. p-Anisalanisidin.

kr. fest $\xrightarrow{149^0}$ am. fl.

$\uparrow 79^0$ $\downarrow 79^0$

kr. fl.

Große doppelbrechende Blättchen vom Schmelzpunkt 149° — am elektrischen Heiztisch, Peter Hansen gibt 143 bis 145° an — geben eine flüssig-kristalline Schlierenphase mit Ringen.

2. p-Aethoxybenzalanisidin.

kr. fest $\xrightarrow{122,5^0}$ am. fl.

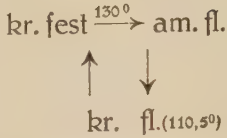
$\uparrow 70^0$ $\downarrow 114^0$

kr. fl.

Kleine, doppelbrechende Blättchen vom Schmelzpunkt 122,5°, die gleichfalls eine flüssig-kristalline Schlierenphase mit Ringen geben.

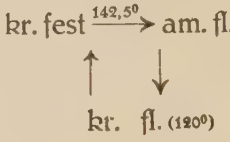
*) Diese Kondensationsprodukte sind bereits im Chem. Institut Halle von Peter Hansen und von Viktor Bertleff dargestellt worden.

3. p-Anisalphenetidin.



Doppelbrechende Blättchen vom Schmelzpunkt 130° — Peter Hansen gibt 128—129° an —.

4. p-Aethoxybenzalphenetidin.



Doppelbrechende Blättchen vom Schmelzpunkt 142,5° — am elektrischen Heiztisch (Viktor Bertleff gibt denselben mit 147,5° an) —, im Schmelzpunktapparat konnte ich denselben mit 148° feststellen.

Aus allen diesen Kondensationsprodukten kann man ersehen, daß sie alle das allgemeine Kennzeichen der doppelbrechenden Blättchen, sowie der monotropen, flüssig-kristallinen Schlierenphase, die feinkristallin erstarrt, besitzen.

Untersuchungen zur Strukturaufklärung der Aldehydderivate von Arylhydroxylaminen.

Als Stammsubstanz wandte ich hierbei das p-Anisylphenylhydroxylamin*) an. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 118° und ist nicht flüssig-kristallin. Die „N"-Bestimmung dieses Körpers sowie des Anisal-p-Phenetylhydroxylamins ergaben folgende Werte:

*) Es ist bereits von Beckmann, Ann. 367, 273, dargestellt worden.

für das p-Anisylphenylhydroxylamin:

1. Subst.:	0,1422 g
gef.:	7,6 ccm
bei 754 mm und 14° C	
ber. für N	6,31%
Der theoretische Wert für N	6,17%

für das Anisal-p-Phenetylhydroxylamin:

1. Subst.:	0,0878 g
gef.:	4 ccm
bei 757 mm und 23° C	
ber. für N	5,23%
Der theoretische Wert für N	5,17%

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die p-Anisylphenylhydroxylaminverbindung eine orangegelbe Färbung. Mit verdünnter Schwefelsäure ist eine Veränderung nicht sichtbar. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt dieser Körper keine Färbung.

Untersuchung mit negativem Ergebnis.

Die Behandlung des p-Anisylphenylhydroxylamins nach der allgemein bekannten Art mit Natriummalonester in alkoholischer sowie in benzolischer Lösung ergab jedesmal ein öliges Produkt, das weder in einer Kältemischung noch im Vacuum fest wurde.

Die Schmelze der Anisalverbindung mit p-Toluidin, sowie die Behandlung mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade ergab stets Anisal-p-Toluidin, das ich als solches durch den Schmelzpunkt und im Vergleich mit synthetisch dargestelltem Anisal-p-Toluidin identifizieren konnte.

Auch die Versuche, Metallsalze, z. B. Blei- und Kupfersalze, zu bilden, blieben ohne Erfolg.

Die Einwirkung von HCl-Gas auf p-Anisylphenylhydroxylamin.

Bei der Behandlung des p-Anisylphenylhydroxylamins mit HCl-Gas kam ich zu folgenden Ergebnissen: Bei der Einwirkung von HCl-Gas auf die trockne Substanz verläuft die Reaktion so stürmisch und unter so großer Wärmeentwicklung, daß das sich bildende HCl-Produkt zum großen Teil verharzt. Ich leitete daraufhin das HCl-Gas in eine Eisessiglösung des Kondensationsproduktes unter Kühlung ein. Auch hierbei erzielte ich keinerlei Resultate. Alsdann beschickte ich analog den bereits bekannten, von Beckmann dargestellten Jod- und Bromverbindungen,*) eine benzolische Lösung des p-Anisylphenylhydroxylamins unter Kühlung mit HCl-Gas. Ich erhielt hierbei ein gelblichgrünes, Cl-haltiges Produkt. Wie es sich jedoch herausstellte, ist der Chlorwasserstoff nur locker gebunden. Er läßt sich durch Waschen mit Sodalösung und sogar mit Wasser entfernen. Diese HCl-Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 146°. Dieselbe Verbindung hat bereits Beckmann auf einem anderen Wege dargestellt, indem er in einer ätherischen Lösung den Aldehyd auf das salzsaure Phenylhydroxylamin einwirken ließ. Die Cl-Bestimmung nach Baubigny-Chavanne ergab folgende Werte:

1. Subst.:	0,1624 g
gef.:	0,0893 g
ber. Cl	13,60%
2. Subst.:	0,1386 g
gef.: AgCl	0,0768 g
ber. Cl	13,71%

Der theoretische Wert für die Verbindung von 1 Mol. HCl und 1 Mol. p-Anisylphenylhydroxylamin = 13,46%. Daraus kann man ersehen, daß das HCl mit dem Kondensationsprodukt in dem Verhältnis von 1 : 1 gebunden ist. Die obige Bestimmung führte ich so aus, daß ich das HCl-Produkt nach

*) Ann. 367, 272.

dem Ausfallen sofort absaugte, trocknete und in ein zu einem Viertel mit Wasser gefülltes, vorher gewogenes Wägeglas brachte, um einen Verlust von dem lockergebundenen HCl zu vermeiden.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das p-Anisylphenylhydroxylamin.

Ueberschichte ich das p-Anisylphenylhydroxylamin mit Essigsäureanhydrid in dem Verhältnis 1 g : 10 ccm, so löst sich der Körper darin mit gelblicher Farbe auf. Lasse ich diese Lösung je nach der Konzentration 2—3 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so färbt sie sich allmählich immer dunkler und wird zum Schluß dunkelbraun mit einem Stich ins Grüne. Hierbei fällt ein neuer, weißglänzender, blättchenartiger Körper aus, der sich aus warmem Benzol gut umkristallisieren läßt. Zu demselben Resultat gelangte ich, als ich das Kondensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid in der Wärme behandelte. Die Analysen für diesen Körper ergaben folgende Werte:

„C" und „H" Bestimmung:

1. Subst.:	0,1145 g
gef.: CO_2	0,3104 g
gef.: H_2O	0,0588 g
ber. für C	73,96%
ber. für H	5,75%
2. Subst.:	0,1142 g
gef.: CO_2	0,3098 g
gef.: H_2O	0,0586 g
ber. für C	74,01%
ber. für H	5,74%

„N" Bestimmung:

1. Subst.:	0,0828 g
gef.:	4,5 ccm
bei 751 mm und 20° C	
ber. für N	6,26 %

Für das p-Anisylphenylhydroxylamin lauten die theoretischen Werte: für C — 74,0%, für H — 5,73%, für N — 6,17%. Wie man daraus ersieht, stimmen die gefundenen Werte mit den theoretischen des Kondensationsproduktes überein. Der Schmelzpunkt von 170° deutet jedoch auf einen anderen Körper hin und zwar auf das Anisoyl-p-Anilid. Durch Vergleich mit synthetisch dargestelltem Anisoyl-p-Anilid konnte ich feststellen, daß sich das p-Anisylphenylhydroxylamin mit Essigsäureanhydrid in das Anisoyl-p-Anilid umgelagert hat. Denselben Versuch machte ich auch mit dem Benzalphenylhydroxylamin. Ich kam hierbei zu demselben Resultat, wobei sich das Benzalphenylhydroxylamin durch Essigsäureanhydrid in das Benzanilid umlagerte. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid, sowie bei den Benzoylierungsversuchen des Benzalmethylhydroxylamins gelangte Beckmann (Ann. 365, 208) zu derselben Umlagerung des Benzalmethylhydroxylamins in das entsprechende Amid.

Lebenslauf.

Am 18. Mai 1899 bin ich, Paul Günther, ev., in Neu-Sulzfeld bei Lodz (Polen) als Sohn des Lehrers H. Günther und der L. Günther geb. Schnell, geboren.

Vom 6. bis zum 7. Lebensjahr besuchte ich eine deutsche Bürgerschule zu Lodz und vom 7. bis zum 21. mit längerer Unterbrechung während des Krieges das „Deutsche Realgymnasium zu Lodz", das ich im Juli 1920 mit dem Zeugnis der Reife beendigte.

Mein Studium begann ich an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin; ich setzte es an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin fort und beendete es an der Vereinigten-Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg. Zuerst widmete ich mich dem Studium der Landwirtschaft, dann dem der Chemie, in welchem Fache ich am 16. Februar 1927 promovieren konnte.

Meine Lehrer waren auf dem Gebiete der Chemie J. v. Braun, Binz und Vorländer; der Physik v. Beyer, Mie, Herz und Schmidt; der Philosophie Dessoir und Ziehen.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet, im besonderen Herrn Geh.-Rat Professor Dr. Vorländer.